PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C11D 1/94, 3/20, 17/00

WO 95/04804 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

16. Februar 1995 (16.02.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/CH94/00159

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. August 1994 (05.08.94)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

2359/93-6

6. August 1993 (06.08.93)

CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LA MA-RINA PATENT HOLDING S.A. [PA/PA]; Urbanización Obarro Torre Swiss Bank, 16th floor, 53rd Street, Panama (PA).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICHENBERGER, Ema [CH/ES]; Carrer del Rasclo, 41, Costa Nova Marina, E-03730 Javea (ES).

(74) Anwalt: ISLER & PEDRAZZINI AG; Postfach 6940, CH-8023 Zürich (CH).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PHOSPHATE AND CHLORINE-FREE DETERGENT

(54) Bezeichnung: PHOSPHAT- UND CHLORFREIES WASCHMITTEL

(57) Abstract

The novel environmentally friendly products based on washing-active, non-ionogenic and/or anionic surface-active substances also contain amphoteric tensides and citric acid or its salts and other auxiliary substances. Since these products are highly active, they may be used sparingly for washing both textiles and dishes.

(57) Zusammenfassung

Die neuen umweltfreundlichen Produkte auf der Basis waschaktiver, nicht-ionogener und/oder anionischer oberflächenaktiver Substanzen enthalten ausserdem amphotere Tenside und Zitronensäure oder deren Salze sowie weitere Hilfsstoffe. Infolge ihrer hohen Waschaktivität ist der Verbrauch sowohl für die Textil- wie für die Geschirr-Reinigung sehr sparsam.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT | Österreich | GA | Gabon | MIR | Mauretanien |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|-----|--------------------------------|
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neusceland " |
| BJ | Benin | Œ | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | T | · Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Ruminica |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Techad |
| CS | Tschechoslowakci | LU | Luxemburg | TG | Togo . |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TĪ | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Pinnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |
| | | | | | |

PCT/CH94/00159

Phosphat- und chlorfreies Waschmittel

Mit zunehmendem Umweltdenken der Bevölkerung steigt auch das Bedürfnis der Hausfrau nach einem für die Umwelt unschädlichen aber in der Waschleistung hervorragenden Waschmittel an. Ebenso stark erhöhen sich die Anforderungen der Gesetzgeber in Bezug auf die Gewässerschutzvorschriften.

Es sind gegenwärtig verschiedene Produkte im Handel erhältlich, die als "umweltfreundliche" oder "ökologische" Produkte angepriesen werden. Die meisten entsprechen aber bei genaueren Untersuchungen nicht den gesetzlich festgelegten Normen oder sie ergeben nicht die gewünschten Waschresultate.

Eine Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Waschmittel zu entwickeln, das phosphat- und chlorfrei ist und auch zu keinen anderen unerwünschten Gewässerverschmutzungen Anlass gibt, gleichzeitig aber allen Anforderungen der Hausfrau bezüglich Gewebeschonung, Reinigungskraft, Fleckenentfernung usw. in der Maschinen- und Handwäsche gute Resultate erzielt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Beschaffung eines phosphat- und chlorfreien Waschmittels für Geschirrspülmaschinen, welches ebenfalls allen Erfordernissen des Gewässerschutzes genügt und die notwendige Waschaktivität besitzt, um alle Verschmutzungen auf Geschirr und Besteck restlos zu entfernen ohne das Spülgut anzugreifen.

Beide Aufgaben konnten überraschenderweise durch eine neue geeignete Kombination bekannter Verbindungen gelöst werden.

Die erfindungsgemässen phosphat- und chlorfreien Wasch- und Geschirrspülmittel sind in Anspruch 1 definiert.

Eine bevorzugte Zusammensetzung für ein solches Textil-waschmittel enthält ausser den waschaktiven Substanzen und Zitronensäure eine die Waschkraft verstärkende Komponente (Aktivator), Alkalikarbonate zur Einstellung des gewünschten pH, Alkalisilikate, Sequestriermittel, optische Aufheller, Enzyme und gegebenenfalls Farbstoffe und Parfum.

Als waschaktive Substanzen eignen sich für Textilwaschmittel bevorzugt eine Kombination von amphoteren und nicht ionogenen und/oder anionischen oberflächenaktiven Stoffen. So können z.B. als anionische oberflächenaktive Stoffe Präparate auf der Basis von Natriumlaurylsulfaten wie das Handelsprodukt "Texapon" (Henkel AG) oder natürliche Seifen wie Grundseife, oder Gemische davon verwendet werden. Als nichtionogener oberflächenaktiver Stoff können bekannte Produkte auf Basis von Aethoxylen

höherer Fettalkohole, wie die "Lutensole" von BASF und andere Fettalkohole verwendet werden. Als amphotere oberflächenaktive Substanzen eignen sich z.B. die unter der Marke "Ampholak" von Berol Nobel AB verkauften Produkte. Die waschaktiven Substanzen sind mit Vorteil in einer Menge von total 10-50 Gew% im erfindungsgemässen Textilwaschmittel vorhanden. Dank dieser Kombination von waschaktiven Substanzen Waschkraft des Produktes unabhängig von ist die Waschtemperatur; umsomehr, dies als keine Bleichmittelkomponente vorhanden ist, die ihre Wirkung erst bei erhöhten Temperaturen, z.B. oberhalb 60°C, ausübt.

Gegebenenfalls kann NTA zugesetzt werden, insbesondere in Form ihres Trinatiumsalzes wie es z.B. von der Firma BASF als "Trilon" erhältlich ist. In einer Menge von bis zu 10 Gew% ersetzt es die früher verwendeten Phosphate und wirkt zusätzlich als Oxydationsschutzmittel.

Als weiterer massgeblicher Bestandteil ist Zitronensäure oder deren Salze zu nennen. In einer Menge von 1-20 Gew% sichert sie die gute Löslichkeit des Waschmittels und wirkt gleichzeitig als Sequestriermittel.

Die Aktivator-Komponente enthält bevorzugt Borate und/oder Perborate (handelsübliches Natriumborat und/oder -perborat), und üblicherweise in einer Menge von 10-20 Gew%.

Zur Unterstützung der Aktivatorkomponente können ferner optische Aufheller dienen, die üblicherweise in einer Menge von bis

PCT/CH94/00159

4

zu 1 Gew% zugesetzt werden. Sehr gut bewährt haben sich zu diesem Zweck die unter der Marke "Tinopal" von CIBA-GEIGY AG erhältlichen Produkte.

Als weitere Hilfmittel sind insbesondere die folgenden zu nennen, deren Verwendung in den angeführten Mengen für Textil-Waschmittel sowohl für Hand- wie für Maschinenwäsche zu empfehlen sind:

1) Enzyme

Für die Verwendung in Waschmitteln werden im Handel verschiedene Enzyme angeboten, die meistens gezielt auf bestimmte Verunreinigungen wirken. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich die Proteasen, insbesondere ein Gemisch von Savinase und Esperase, oder auch Alcalase, sowie Lipasen und aminolytische Enzyme wie "Termamyl" hervorragend bewährt. Die genannten Enzyme, die im allgemeinen in einer Gesamtmenge von 0,5-8 Gew% verwendet werden, sind von der Firma Novo Nordisk Industrie, Kopenhagen erhältlich.

2) Carboxymethylcellusose.

Dieses Mittel, das die gelösten Schmutzteilchen in der Schwebe hält und, sofern das Waschmittel in Form von Tabletten vorliegt, zusätzlich zu deren raschen Zerfall im Wasser beiträgt, kann in einer Menge von üblicherweise bis zu 8 Gew% zugesetzt werden.

3) Zeolithe, im allgemeinen in einer Menge von 5-40 Gew% zur Erhöhung der komplexierenden Wirkung für Erdalkalimetall- und

Metallionen im Wasser. Geeignete Produkte sind von Degussa im Handel.

- 4) Natriumcarbonat und/oder -bicarbonat können in einer Gesamtmenge von 3-20 Gew% zugesetzt werden, um das gewünschte pH von etwa 10-12, vorzugsweise 10-11, einzustellen.
- 5) Faser- und Korrosionsschutzmittel: Als solche werden bevorzugt Natriummetasilikate und -disilikate in einer Menge von 5-15 Gew% verwendet.
- 6) Farbstoffe, z.B. Ultramarine, und Parfums in genügenden Mengen, falls erwünscht.

Als wichtigster Vorteil der erfindungsgemässen Waschmittel kann das völlige Fehlen von Phosphaten und Chlor sowie von Füllmitteln genannt werden. Infolge der sehr sorgfältigen Auswahl der Komponenten und den eingesetzten Mengen werden nicht nur alle Umweltbelastungen, insbesondere die Wasserverschmutzung, auf ein erträgliches und den geltenden strengen Vorschriften entsprechendes Mass herabgesetzt, sondern das Produkt ist von derart konzentrierter Waschkraft, dass die Dosierung auf einen Bruchteil der für sogenannte "Konzentrate" empfohlenen Mengen herabgesetzt werden kann. Dies ermöglicht wiederum kleinere Packungen und weniger Verpackungsabfall.

Aus den obengenannten Bestandteilen werden Textil-Waschmittel auf einfache Weise hergestellt. Die Bestandteile werden sehr gut miteinander vermischt ohne Zugabe von Lösungsmitteln irgendwelcher Art. Für die Herstellung der erfindungsgemässen Waschmittel ist von Vorteil, die einzelnen Bestandteile nicht in willkürlicher Reihenfolge zu mischen, sondern z.B. wie folgt vorzugehen.

Zunächst wird ein Gemisch A hergestellt, welches die amphoteren und, falls vorhanden die anionischen oberflächenaktiven Substanzen zusammen mit stabilisierenden und die Waschaktivität verstärkenden Mitteln, wie Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat, Natriumsilikat, Carboxymethylzellulose und Zeolit enthält.

Andererseits wird aus den nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen mit stabilisierenden und die Waschaktivität verstärkenden Mitteln, wie Natriumcarbonat-Natriumbicarbonat, Carboxymethylzellulose und Zeolit, das Gemisch B hergestellt.

Die beiden Gemische A und B werden sodann vereint und mit den restlichen Bestandteilen, nämlich Borat und/oder Perborat, Enzyme, Zitronensäure, opitische Aufheller und gegebenenfalls Parfum und Farbstoffe, vereint.

Das derart erhaltene, freifliessende Produkt neigt im allgemeinen zur Klumpenbildung, es empfiehlt sich daher, es zu Tabletten zu verarbeiten, die in einer bevorzugten Dosierung von 12 g/kg Trockenwäsche für die Maschinen- und Handwäsche eingesetzt werden.

7.

Das Pulvergemisch kann ohne weitere Zusätze zu Tabletten verpresst werden. Diese Form weist gegenüber frei-fliessenden Pulvergemischen einige Vorteile auf. Ihre Dosierung ist wesentlich einfacher, die Verpackung, z.B. in den heute beliebten Blisterpackungen, ist luft- und feuchtigkeitsundurchlässig, platzsparend und umweltfreundlich und ermöglicht eine Verwendung des Waschmittels ohne Berührung durch den Verbraucher. Die Komponenten sind derart gewählt, dass die Tabletten in Berührung mit Wasser leicht zerfallen und sich sofort, auch bei niederen Temperaturen, vollständig in der Waschlauge lösen. Die Tabletten weisen bevorzugt ein Gewicht von 12g und einen Durchmesser von 30-32 mm auf, und werden mit Vorteil direkt in die Waschtrommel zum Waschgut zugesetzt.

Wie zahlreiche Untersuchungen ergeben haben, entsprechen die erfindungsgemässen Mittel nicht nur allen behördlichen Anforderungen bezüglich Umwelt- und Gewässerschutz, sie enthalten keinerlei schädlichen Stoffe und haben sich als völlig ungefährlich für die Gesundheit von Mensch und Tier erwiesen, sofern die üblichen Vorsichtsmassnahmen und Dosierungen eingehalten werden, wie sie für Arbeiten im Haushalt allgemein gelten.

Die Waschmittel sind für alle Gewebe- und Faserarten unschädlich, schonen auch zarteste Textilien, greifen Textilfarben nicht an und ergeben überraschende Schmutz- und Fleckenentfernung bereits im kalten Wasser, aber viel mehr noch bei Temperaturen von 40-60°C. Vergleichsversuche mit Waschprozessen bei 60°C und 95°C haben ergeben, dass die Wäsche beim Kochen nicht besser oder rascher gereinigt wurde. WO 95/04804 PCT/CH94/00159

8

Ueber die desinfizierende Wirkung der erfindungsgemässen Waschmittel sind Untersuchungen im Gange.

Eine empfehlenswerte Zusammensetzung der Waschmittel ist die folgende (in Gewichtsprozenten):

| Waschaktive Substanzen (amphoter) | 5-15 | vorzugsweise | 8-12 |
|---|------------|--------------|----------|
| Waschaktive Substanzen (nicht ionogen) | 5-20 | •• | 10-14 |
| Natriumborat und/oder -perborat | 10-20 | | |
| Natriumcarbonat und/ode- -bicarbonat | er 3-20 | •• | 1-15 |
| Natriummetasilikat | 0,1- 5 | 11 | 0,5- 4 |
| Natriumdisilikat | 1-10 | 11 | 4- 8 |
| NTA Na3 | 0-10 | 11 | 3-10 |
| CMC | 0- 7 | | 1- 4 |
| Enzyme | 0,5- 8 | 11 | 1- 5 |
| Optische Aufheller | 0- 1 | · · | 0,1- 0,3 |
| Zitronensäure oder -salze | 1-20 | · · | 5-15 |
| Zeolithe | 5-40 | . " | 5-20 |

Alle Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht des fertigen Gemisches.

Die Erfindung umfasst ferner ein neues Waschmittel für Geschirrspülmaschinen, das auf denselben Grundlagen beruht, vollständig phosphat- und chlorfrei ist und eine hervorragende Reinigungskraft bei höchster Schonung von Geschirr (auch mit

empfindlichen Dekors), Besteck und Gläsern und strahlenden Glanz erzielt.

Eine geeignete Zusammensetzung umfasst in Gew.%:

| Amphoteres Tensid | 1- 8 | vorzugsweise | 1- 3 |
|-----------------------|-------|--------------|-------|
| NTA Na ³ | 20-30 | • | 10-25 |
| Nichtionogenes Tensid | 5-15 | u | 2- 8 |
| Natriummetasilikat | 5-30 | •• | 7-25 |
| Natriumkarbonat | 20-35 | • | 15-30 |
| Zitronensäure | 10-30 | ij | 18-25 |
| Enzyme | 5-12 | tt. | 6-10 |
| Natriumpercarbonat | 0 8 | | |

Auch dieses Mittel kann mit Vorteil ohne weiteren Zusatz zu handlichen und leicht auflösbaren Tabletten von vorzugsweise 8g verpresst werden. Eine Tablette wird in das Pulverfach der Geschirrspülmaschine eingelegt.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung näher ohne sie in irgend einer Weise zu beschränken. Für den Fachmann ist es klar, dass für besondere Anforderungen zusätzliche Hilfsmittel beigefügt werden können.

Beispiel 1 Textilwaschmittel

Aus den folgenden Bestandteilen (in kg) wurden 100 kg Waschpulver hergestellt:

| Komponente | A | В | С |
|-----------------------------------|----------|------|------|
| | | | |
| Amphotere Tenside ("Ampholak") | 10 | • | |
| Seife | 5 | | |
| Natriumcarbonat | 6,25 | | |
| Natriumsilikate | 12,2 | | |
| CMC | 1,3 | | |
| Zeolithe | 10,0 | | |
| Optischer Aufheller | 0,2 | | |
| NTA Na ₃ | 1., 2 | | |
| Nichtiogene Tensid ("Dobanol") | e 6,4 | | |
| Natriumcarbonat | | 8,25 | |
| CMC | | 1,3. | |
| Zeolithe | | 9,0 | |
| Optischer Aufheller | | 0,2 | |
| NTA Na ₃ | | 1,2 | · |
| Natriumperborat | | | 8,0 |
| Enzyme | | | 7,0 |
| Zitronensäure | | | 12,5 |

Die Komponenten A und B wurden einzeln gut vermischt und anschliessend mit den restlichen Bestandteilen der Komponente C vereint.

Das erhaltene freifliessende Pulver wird auf übliche Weise zu Tabletten von 12g verpresst, mit einem Durchmesser von 30-32 mm. Die Dosierung richtet sich nach dem jeweiligen Härtegrad des Wassers, beträgt im allgemeinen aber 1 Tablette à 12g/kg Trockenwäsche.

Selbstverständlich können Form und Gewicht der Presslinge beliebig variiert werden.

Beispiel 2 Geschirrwaschmittel für Geschirrspülautomaten

Zur Herstellung von 100 kg Geschirrwaschmittel wurden die folgenden Bestandteile miteinander vermischt und das erhaltene homogene Pulver zu Tabletten à 8 g mit einem Durchmesser von 2,8 cm verpresst:

| Amphotere Tenside ("Ampholak") | 5 | kg |
|---|-----|-----------------|
| Nichtionogenes oberflächen- aktives Mittel ("Lutenol") | 3 | kg |
| Natriumkarbonat | .20 | kg |
| Natriumpercarbonat | 5 | kg |
| Natriummetasilikat | 22 | kg [.] |
| Zitronensäure | 20 | kg |
| NTA Na ₃ | 20 | kg |
| Enzyme | 5. | kg |

Die erhaltenen Tabletten wurden luftdicht abgepackt; bei Gebrauch werden sie direkt in das Pulverfach der Maschine verbracht. Die Dosierung richtet sich nach den Angaben des Maschinenherstellers. Ueblicherweise genügt 1 Tablette für einen normalen Waschgang. Die Verwendung eines zusätzlichen WO 95/04804 PCT/CH94/00159

12

Glanzspülmittels kann bei hoher Wasserhärte empfehlenswert sein, erübrigt sich aber in den meisten Fällen.

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Phosphat- und chlorfreies Wasch- und Geschirrspülmittel auf der Basis waschaktiver, nicht-ionogener und/oder
 anionischer oberflächenaktiver Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem amphotere oberflächenaktive Substanzen, Zitronensäure oder deren Salze enthalten.
- 2. Wasch- und Geschirrspülmittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5-15 Gew.% amphotere Substanzen und 5-30 Gew.% Zitronensäure oder deren Salze enthalten.
- 3. Waschmittel für Textilien nach Patentanspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung in Gewichts-prozent, bezogen auf das Gewicht des fertigen Produktes:

| Waschaktive Substanze (amphoter) | n 5–15 | vorzugsweise | 8-12 |
|---------------------------------------|-------------|--------------|--------|
| Waschaktive Substanze (nicht ionogen) | n 5-20 | . | 10-14 |
| Natriumborat und/oder -perborat | 5–20 | | |
| Natriumcarbonat und/o | der 3-20 | | 1-15 |
| Natriummetasilikat | 0,1- 5 | ** | 0,5- 4 |

| Natriumdisilikat | 1-10 | 11 | 4 8 |
|------------------------------|--------|----|----------|
| NTA Na ³ | 0-10 | | 3-10 |
| CMC | 0- 7 | •• | 1- 4 |
| Enzyme | 0,5- 8 | ** | 1- 5 |
| Optische Aufheller | 0- 1 | 11 | 0,1- 0,3 |
| Zitronensäure oder -salze | 1-20 | ** | 5-15 |
| Zeolith | 5-40 | 18 | 5-20 |

4. Geschirrspülmittel nach Patentanspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten, bezogen auf das Gewicht des fertigen Produktes:

| Amphoteres Tensid | 1-8 | vorzugsweise | 1- 3 |
|-----------------------|-------|--------------|-------|
| NTA Na ³ | 20-30 | ** | 10-25 |
| Nichtionogenes Tensid | 5-15 | ο, · | 2- 8 |
| Natriummetasilikat | 5-30 | *1 | 7-25 |
| Natriumkarbonat | 20-35 | ** | 15-30 |
| Zitronensäure | 10-30 | 11 | 18-25 |
| Enzyme | 5-12 | *** | 6-10 |
| Na-Percarbonat | 0-8 | | |

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1-4 in Tablettenform.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D1/94 C11D3/20 C11D17/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Category * WO,A,93 04152 (KOMMENTUS ECOGREEN X AKTIEBOLAG) 4 March 1993 see page 6, line 11 - line 12; claims 1-3; examples 1,2,4 WO,A,92 11346 (KOMMENTUS ECOGREEN AKTIEBOLAG) 9 July 1992 X see claims 1-7; examples US,A,5 061 393 (LINARES ET AL.) 29 October 1 X 1991 see column 5, line 59 - line 62; claims 1-5; examples II, V, VI WO,A,92 18596 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) X 29 October 1992 see page 3, line 25 - page 7, line 27; claim 1 -/--Patent family members are listed in annex. Purther documents are listed in the continuation of box C. X "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 1 5. 12 94 9 December 1994 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiasn 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Pax (+31-70) 340-3016

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/CH 94/00159

| C (Castian) | tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
|-------------|---|-----------------------|
| Category * | | Relevant to claim No. |
| X | EP,A,O 462 829 (ROHM AND HAAS CO.) 27 | 1 |
| A | December 1991 see page 4, line 39 - line 57; claims | 4 |
| | 1,5-7 | |
| X | EP,A,O 448 297 (UNILEVER) 25 September 1991 | 3 |
| A | see page 3, line 29 - page 5, line 39; claims | 3 |
| X | GB,A,1 379 734 (ELDIB ENGINEERING AND RESEARCH INC.) 8 January 1975 see page 1, line 54 - page 2, line 86; claims 1-3,6 | 1 |
| X | US,A,3 442 812 (BARNHURST ET AL.) 6 May 1969 see column 7, line 15 - line 22; claims | 1,5 |
| X | 1,12 EP,A,O 193 386 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 3 September 1986 see claims 1-13 | 1,2 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 9050, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 90-372270 & JP,A,2 269 200 (KAO CORP) 2 November 1990 see abstract | 1 |
| P,X . | DATABASE WPI Section Ch, Week 9421, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 94-174021 & JP,A,6 116 596 (SANYO CHEM IND LTD) 26 April 1994 see abstract | 1 |
| P,X | DE,A,43 24 358 (COLGATE - PALMOLIVE CO.) 27 January 1994 see page 5, line 8 - line 25; claims 1,19 | 1,5 |
| • | | |
| | | |
| | | |
| | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

lasormation on patent family members

Interna: 1 Application No
PCT/CH 94/00159

| | | | | |
|---|------------------|---------------|-------------|------------------|
| Patent document cited in search report | Publication date | Patent : memb | | Publication date |
| WO-A-9304152 | 04-03-93 | SE-B- | 468013 | 19-10-92 |
| WU-V-3204135 | 04-03-33 | AU-A- | 9173291 | 16-03-93 |
| | | SE-A- | 9102381 | 19-10-92 |
| | | | | |
| WO-A-9211346 | 09-07-92 | SE-B- | 467927 | 05-10-92 |
| | | AU-A- | 9129991 | 22-07-92 |
| US-A-5061393 | 29-10-91 | AU-A- | 8320091 | 15-04-92 |
| 03-Y-2001232 | 23 20 32 | CA-A- | 2090606 | 14-03-92 |
| | | CN-A- | 1059932 | 01-04-92 |
| | | CZ-A- | 9300411 | 13-04-94 |
| | | EP-A- | 0548091 | 30-06-93 |
| | | HU-Â- | 64386 | 28-12-93 |
| | | JP-T- | 6500581 | 20-01-94 |
| | | TR-A- | 25293 | 01-01-93 |
| | | WO-A- | 9205237 | 02-04-92 |
| | | #U-V- | | VL V1 JL |
| WO-A-9218596 | 29-10-92 | AU-A- | 1780392 | 17-11-92 |
| MO-V-3510230 | 23 20 32 | BR-A- | 9205920 | 05-07-94 |
| | | CN-A- | 1066877 | 09-12-92 |
| | | EP-A- | 0581857 | 09-02-94 |
| | | HU-A- | 65887 | 28-07-94 |
| | | JP-T- | 6506716 | 28-07-94 |
| | | US-A- | 5338476 | 16-08-94 |
| | | | 7911791 | 02-01-92 |
| EP-A-0462829 | 27-12-91 | AU-A- | 2044093 | 21-12-91 |
| | | CA-A- | | 14-08-92 |
| | | JP-A- | 4226200 | 03-08-93 |
| | | US-A- | 5232622 | 03-00-33 |
| EP-A-0448297 | 25-09-91 | AU-B- | 637879 | 10-06-93 |
| | | AU-A- | 7296891 | 10-06-93 |
| | | AU-A- | 7296991 | 19-09-91 |
| · | | EP-A- | 0448298 | 25-09-91 |
| | | JP-A- | 4227692 | 17-08-92 |
| | | JP-A- | 4277599 | 02-10-92 |
| GB-A-1379734 | 08-01-75 | NONE | | |
| | ^6_^5_60 | ED_A- | 1533930 | |
| US-A-3442812 | 06-05-69 | FR-A- | 1333330 | |
| | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

accommentation on patent family members

Interna' 1 Application No
PCT/CH 94/00159

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|------------------|--|------------------|
| EP-A-0193386 | 03-09-86 | AU-A- 541878 GB-A,B 217229 JP-A- 6126879 | 7 17-09-86 |
| DE-A-4324358 | 27-01-94 | AU-B- 418539 | 3 27-01-94 |

Form PCT/ISA/210 (petent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

a Aktenzeichen Internatio PCT/CH 94/00159

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C11D1/94 C11D3/20 C11 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D IPK 6

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

| | ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | |
| x | WO,A,93 04152 (KOMMENTUS ECOGREEN AKTIEBOLAG) 4. März 1993 siehe Seite 6, Zeile 11 - Zeile 12; Ansprüche 1-3; Beispiele | 1,4 |
| X | WO,A,92 11346 (KOMMENTUS ECOGREEN AKTIEBOLAG) 9. Juli 1992 siehe Ansprüche 1-7; Beispiele | 1,2,4 |
| X | US,A,5 061 393 (LINARES ET AL.) 29. Oktober 1991 siehe Spalte 5, Zeile 59 - Zeile 62; Ansprüche 1-5; Beispiele II,V,VI | 1 |
| X | WO,A,92 18596 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 29. Oktober 1992 siehe Seite 3, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 27; Anspruch 1 | 1 |
| | -/ | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X

X Siehe Anhang Patentfamilie

Bevollmächtigter Bediensteter

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *B* älteres Dolument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlicht worden ist
- L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätnanspruch zweiselhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

- T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritändatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfind kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Brfindung kam nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist ausgenunt)

 O' Veröffentlichung, die sich auf eine mindliche Offenharung,
 eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 eine Benutzung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
 dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehrer
 Veröffentlichung, die sich auf eine Maßnahmen bezieht
 eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 eine Fachmann naheliegend ist

 Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

 Werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehrer
 veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

 Werden, wenn die Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung für einer Fachmann naheliegend ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 1 5. 12. 94

9. Dezember 1994

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Buropäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016

Serbetsoglou, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Biatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat 'es Aktenzeichen
PCT/CH 94/00159

| Im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| WO-A-9304152 | 04-03-93 | SE-B- 468013 AU-A- 9173291 SE-A- 9102381 | 19-10-92 16-03-93 19-10-92 |
| WO-A-9211346 | 09-07-92 | SE-B- 467927 AU-A- 9129991 | 05-10-92 22-07-92 |
| US-A-5061393 | 29-10-91 | AU-A- 8320091 CA-A- 2090606 CN-A- 1059932 CZ-A- 9300411 EP-A- 0548091 HU-A- 64386 JP-T- 6500581 TR-A- 25293 WO-A- 9205237 | 15-04-92 14-03-92 01-04-92 13-04-94 30-06-93 28-12-93 20-01-94 01-01-93 02-04-92 |
| WO-A-9218596 | 29-10-92 | AU-A- 1780392 BR-A- 9205920 CN-A- 1066877 EP-A- 0581857 HU-A- 65887 JP-T- 6506716 US-A- 5338476 | 17-11-92 05-07-94 09-12-92 09-02-94 28-07-94 28-07-94 16-08-94 |
| EP-A-0462829 | 27-12-91 | AU-A- 7911791 CA-A- 2044093 JP-A- 4226200 US-A- 5232622 | 02-01-92 21-12-91 14-08-92 03-08-93 |
| EP-A-0448297 | 25-09-91 | AU-B- 637879 AU-A- 7296891 AU-A- 7296991 EP-A- 0448298 JP-A- 4227692 JP-A- 4277599 | 10-06-93 10-06-93 19-09-91 25-09-91 17-08-92 02-10-92 |
| GB-A-1379734 | 08-01-75 | KEINE | |
| US-A-3442812 | 06-05-69 | FR-A- 1533930 | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internet 'es Aktenzeichen
PCT/CH 94/00159

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|----------------------------------|
| EP-A-0193386 | 03-09-86 | AU-A- 5418786 GB-A,B 2172297 JP-A- 61268796 | 04-09-86 17-09-86 28-11-86 |
| DE-A-4324358 | 27-01-94 | AU-B- 4185393 | 27-01-94 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)